

Pengaruh Variasi Waktu Ultrasonikasi dan Waktu Tahan *Hydrothermal* terhadap Struktur dan Konduktivitas Listrik Material *Graphene*

Muhammad Junaidi, Diah Susanti

Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

e-mail: santiche@mat-eng.its.ac.id

Abstrak—*Graphene* merupakan satu lapis atom karbon yang mengalami hibridisasi sp^2 membentuk struktur heksagonal 2D. *Graphene* memiliki potensi besar untuk aplikasi *nanoelectronic materials*. Penelitian ini bertujuan menganalisis waktu ultrasonikasi dan hidrothermal terbaik untuk mensintesis *Graphene*. *Graphene* disintesis dengan metode reduksi Grafit Oksida (GO). Grafit dioksidasi membentuk GO dengan modifikasi metode Hummer. GO diultrasonikasi dengan variasi waktu 60, 90 dan 120 menit. Kemudian proses reduksi GO dilakukan secara kimia dengan penambahan serbuk Zn dan teknik hidrothermal 200 °C dengan variasi waktu tahan 12, 18 dan 24 jam. Analisis morfologi dan struktur *graphene* dilakukan dengan pengujian SEM dan XRD. Pengujian Iodine Number untuk mengetahui kemampuan *graphene* menyerap Iodin. Pengujian FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang terbentuk pada GO dan *Graphene*. Pengujian *Four Point Probe Test* (FPP) untuk mengukur konduktivitas listrik *Graphene*. Hasil analisis menunjukkan bahwa *graphene* hasil ultrasonikasi 120 menit dan *Holding* 12 jam memiliki struktur *Single Layer Graphene* (SLG) dengan konduktivitas listrik terbaik 0.0105 S/m.

Kata Kunci—*Graphene*, Konduktivitas Listrik, Metode Hummer, Metode Hydrothermal.

I. PENDAHULUAN

Kemajuan teknologi berkembang sangat cepat diberbagai bidang ilmu. Salah satunya dibuktikan dengan adanya berbagai inovasi perangkat elektronik yang serba canggih misalnya pada chip dan transistor. Namun, saat ini tidak hanya dibutuhkan perangkat elektronik yang serba canggih tetapi juga dibutuhkan yang berukuran lebih kecil dan ringan sehingga memudahkan pengguna yang memiliki mobilitas tinggi karena ringan dan bersifat *portable*. Oleh karena itu, dibutuhkan inovasi bidang material elektronik untuk menciptakan material elektronik berukuran kecil dan konduktif sehingga dapat memenuhi kebutuhan saat ini.

Graphene merupakan material yang sangat berkembang saat ini, menarik untuk dikaji oleh para peneliti dari berbagai bidang ilmu baik Fisika, Kimia, Biologi maupun bidang Teknik material. Pada dasarnya *Graphene* adalah allotropi karbon yang menjadi struktur dasar untuk pembentukan material berbasis karbon seperti grafit (*stacked Graphene*), CNT (beberapa layer

Graphene yang digulung melingkar terhadap aksial) dan *Fullerene* [1].

Graphene merupakan satu lapis karbon 2D, dengan struktur menyerupai satu lapis grafit. *Graphene* menjadi sangat menarik untuk dikaji karena memiliki sifat kelistrikan, termal, dan mekanik yang luar biasa. Struktur yang unik dari *Graphene* memberikan peningkatan sifat *Graphene*, misalnya mobilitas pembawa yang tinggi ($\sim 10,000 \text{ cm}^2/\text{V s}$), efek Quantum Hall pada temperatur ruangan, Transparansi optic yang baik (97.7%), luas permukaan spesifik ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), Modulus young ($\sim 1 \text{ TPa}$), dan konduktivitas panas yang sangat baik $\sim 3000 \text{ W/mK}$ [2]. Hingga saat ini, sebagian besar peneliti berfokus pada pengaplikasian *Graphene* untuk *fuel cell* dan perangkat *photovoltaic*, *transparent conducting electrode*, sensor gas dan bio, transistor, *rechargeable battery*, dan *supercapacitor* [3].

Berbagai metode sintesis telah dikembangkan untuk proses sintesis *Graphene* di antaranya adalah (a) CVD lapisan *Graphene*, (b) *micromechanical exfoliation Graphene* menggunakan metode *peel-off* dengan *Scotch-tape*, (c) *Epitaxial growth* lapisan *Graphene*, (d) Sintesis *Graphene* dari molekul organik. Namun, keempat metode tersebut dinilai kurang efisien dan mahal.

Penelitian ini akan membahas mengenai sintesis *Graphene* dengan metode Reduksi Grafit Oksida (GO) dengan menggunakan variasi lama ultrasonikasi dan proses *hydrothermal*. Proses sintesis menggunakan reduksi GO dalam pelarut air, dianggap sebagai metode paling sesuai karena bersifat sederhana, sesuai untuk produksi skala besar, dan murah.

II. URAIAN PENELITIAN

A. Sintesis Grafit Oksida (GO)

GO disintesis dengan menggunakan modifikasi metode Hummer. 2 gr grafit direaksikan dengan 80 ml H_2SO_4 98% dan 4 gr NaNO_3 dengan pengadukan selama 4 jam pada kondisi temperatur dibawah 20°C sehingga harus menggunakan *ice bath*. Setelah pengadukan berlangsung 2 jam 8 gr KMnO_4 ditambahkan secara bertahap. Reaksi Asam Kuat H_2SO_4 dengan KMnO_4 akan membentuk agen oksidator yang sangat reaktif, Mn_2O_7 .

Campuran akan berubah warna dari hijau tua keunguan menjadi coklat tua disertai keluarnya gas NOx. Agar Oksidasi berlangsung sempurna maka pengadukan dilanjutkan hingga 24 jam pada temperatur 35oC. Kemudian dilakukan penambahan 200 ml aquades secara bertahap dan diaduk selama 1 jam. Reaksi antara aquades dan H2SO4 merupakan reaksi endotermik sehingga akan terjadi kenaikan temperatur hingga 98oC. Untuk menghilangkan sisa KMnO4 maka kedalam larutan ditambahkan 15 ml H2O2 30% sehingga larutan berubah warna dari coklat tua menjadi Kuning cerah disertai gelembung-gelembung. Hal ini menandakan derajat oksidasi yang terjadi cukup tinggi. Selanjutnya larutan disentrifuge untuk memisahkan fasa padat dan cair dan dilanjutkan dengan proses pencucian dengan aquades secara berulang dengan tujuan penetrasi pH dan mereduksi sisa SO4²⁻. Selama proses pencucian terjadi eksfoliasi GO sehingga GO semakin mengental. Apabila pH sudah netral dan tidak terbentuk endapan putih BaSO4 setelah titrasi dengan BaCl2 1M maka GO siap didrying pada 110 oC selama 12 jam.

B. Sintesis Graphene

Graphene disintesis dengan mereduksi GO menggunakan Zn dan proses Hydrothermal . 40 mg GO didispersikan dalam aquades dengan konsentrasi 1mg/ml kemudian diultrasonikasi selama 60 menit, 90 menit dan 120 menit untuk transformasi dari grafit oksida menjadi graphene oksida. Graphene oksida direduksi dengan penambahan 1.6 gr Zn dan 10 ml HCl 35% diaduk selama 1 jam. Graphene berubah warna dari Coklat gelap menjadi hitam dan bersifat hidrofilik. Selanjutnya ditambahkan 10 ml HCl 35% untuk mereduksi sisa Zn [4]. Graphene hasil reduksi kemudian dinetralkan pH nya dengan pencucian aquades beberapa kali dan dihydrothermal menggunakan autoclave dan dipanaskan dalam furnace pada 200 ° C variasi waktu 12 jam, 18 jam dan 24 jam [5]. Secara teoritis, air pada temperatur 200 °C memiliki tekanan 15 atm.

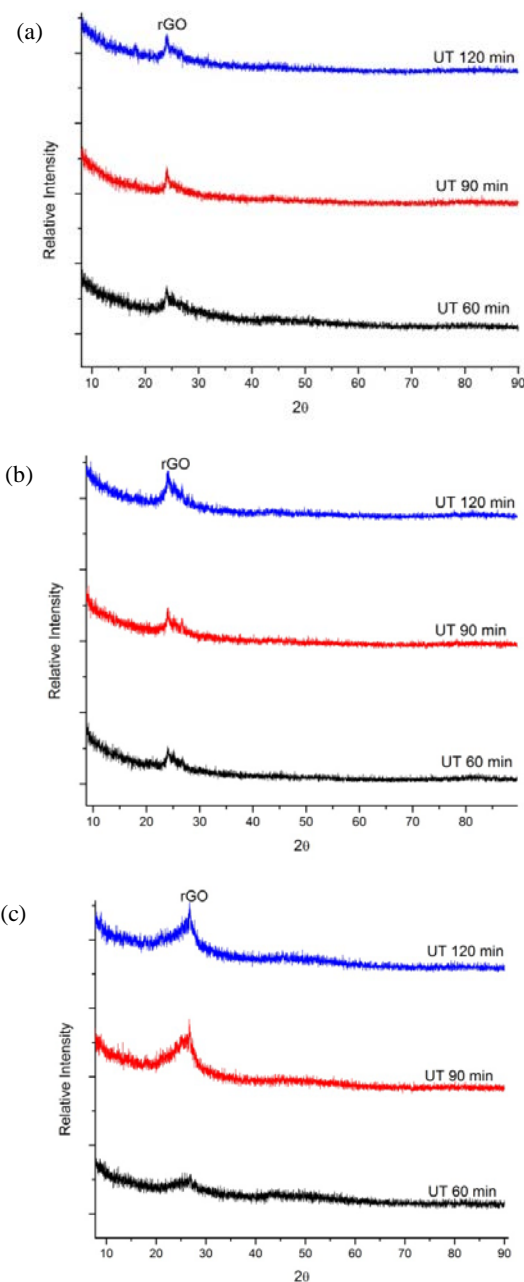
C. Karakterisasi Material Graphene

Pengamatan struktur GO dan graphene dilakukan menggunakan XRD (Philips Analytical) pada sudut 2θ 5° – 90° dengan λ Cu-Kα 1.54060 Å. Morfologi graphene diamati menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) FEI Inspec S50. Analisis ikatan pada GO dan graphene diamati menggunakan FTIR (Scientific Nicolet iS10). Daya serap graphene terhadap iodine diamati dengan Iodine Number. Sedangkan konduktivitas listrik graphene diukur dengan *Four point Probe Test* (FPP).

III. ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

A. Hasil Uji XRD

Pola difraksi sinar-x pada graphene diperlihatkan pada Gambar 1. Pada rGO hasil proses hydrothermal 12 jam terbentuk *peak* pada 2θ ~24° disertai dengan pelebaran d-spacing berkisar ~ 3.7 Å, lebih lebar dari d-spacing grafit 3.35275 Å. Hal ini mengindikasikan bahwa terjadi pengelupasan lapisan grafit menjadi *Single Layer Graphene* (SLG).



Gambar 1. Pola Difraksi Sinar-x Pada Graphene Hasil Hydrotherma selama (a) 12 jam (b) 18 jam dan (c) 24 jam

Pada rGO hasil hydrothermal 18 jam terjadi pelebaran peak pada rentang 2θ 23 – 26° dengan d-spacing 3.3 – 3.8 Å. Hal ini disebabkan oleh adanya derajat reduksi yang tidak sama, sebagian GO mengalami laju reduksi tinggi sehingga gugus fungsional oksigen dan air pada interlayer hilang. Bagian yang tereduksi dengan derajat reduksi lebih tinggi terbentuk *few Layer Graphene* (FLG) pada 2θ 26°, sedangkan bagian yang derajat reduksinya lebih rendah terbentuk *single layer graphene* (SLG) pada 2θ 23-24°.

Sedangkan pada rGO hasil hydrothermal selama 24 jam terbentuk puncak pada 2θ 26° dengan d-spacing mendekati grafit (~3.4 Å). Gugus fungsi *hydroxyl* dan *carboxyl* tereduksi sempurna tanpa terjadi pemutusan ikatan bidang C-C sehingga terbentuk struktur *Few Layer Graphene* [6].

Proses ultrasonikasi bertujuan untuk proses pengelupasan grafit Oksida menjadi lembaran-lembaran graphene oksida dengan memutuskan ikatan Van der Waals pada interlayer. Perbedaan lama pancaran gelombang ultrasonik sebelum proses reduksi mengakibatkan terjadinya perbedaan tinggi puncak difraksi. Puncak difraksi meningkat dengan lamanya proses ultrasonikasi. Hal ini disebabkan oleh semakin banyak jumlah graphene oksida yang terbentuk, sehingga derajat reduksi meningkat.

Ukuran kristal *graphene* hasil proses *hydrothermal* diperlihatkan pada Tabel 1. *Graphene* hasil *hydrothermal* memiliki ukuran Kristal dalam skala nanometer. Ukuran kristal terkecil material *graphene* adalah 83.04 Å, terbentuk pada pada rGO hasil ultrasonikasi 60 menit dan proses *hydrothermal* selama 12 jam.

Bentuk ikatan pada GO dan *graphene* diamati melalui pola spectrum IR. *Graphene* dan GO memiliki spectrum infrared yang hampir sama. Pada gambar (c) dapat diamati bahwa pada GO terjadi absorpsi kuat pada 3357 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi O-H *stretching*, *carboxyl stretching* C=O dari gugus fungsi COOH terabsorb pada 1723.48 cm^{-1} , C=C *aromatic stretching* teridentifikasi pada 1615.83 cm^{-1} , C-OH *stretching* pada 1353.03 cm^{-1} merupakan vibrasi pada gugus fungsi fenol (*hydroxyl*) dan C-O *stretching* pada 1042 cm^{-1} terabsorb akibat adanya gugus fungsi alkoksi/*epoxy* [7].

Pada *graphene* (rGO) tampak terdapat absorpsi O-H *stretching* akibat sisa kandungan air dan C=C *aromatic stretching* yang merupakan ikatan utama pada struktur *graphene*. Semakin lama ultrasonikasi maka absorpsi C=C *aromatic stretching* semakin kuat. Sedangkan absorpsi C=O *stretching* (*karbonyl group*) tidak terjadi, absorpsi C-OH (*Phenol group*) dan C-O (*alkoksi/ether group*) semakin berkurang. Hal ini mengindikasikan bahwa reduksi GO menjadi *graphene* berlangsung dengan sempurna. Pada rGO dengan variasi ultrasonikasi 60 menit dan 120 menit terjadi absorpsi pada 2353.36 cm^{-1} disebabkan oleh O=C=O *stretching*. Gugus ini bukan merupakan komponen dari *graphene*, namun gas CO₂ dari lingkungan yang menempel pada permukaan *graphene*.

Morfologi material *graphene* hasil reduksi dengan proses *Hydrothermal* selama 12 jam diamati menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) seperti pada Gambar 3.

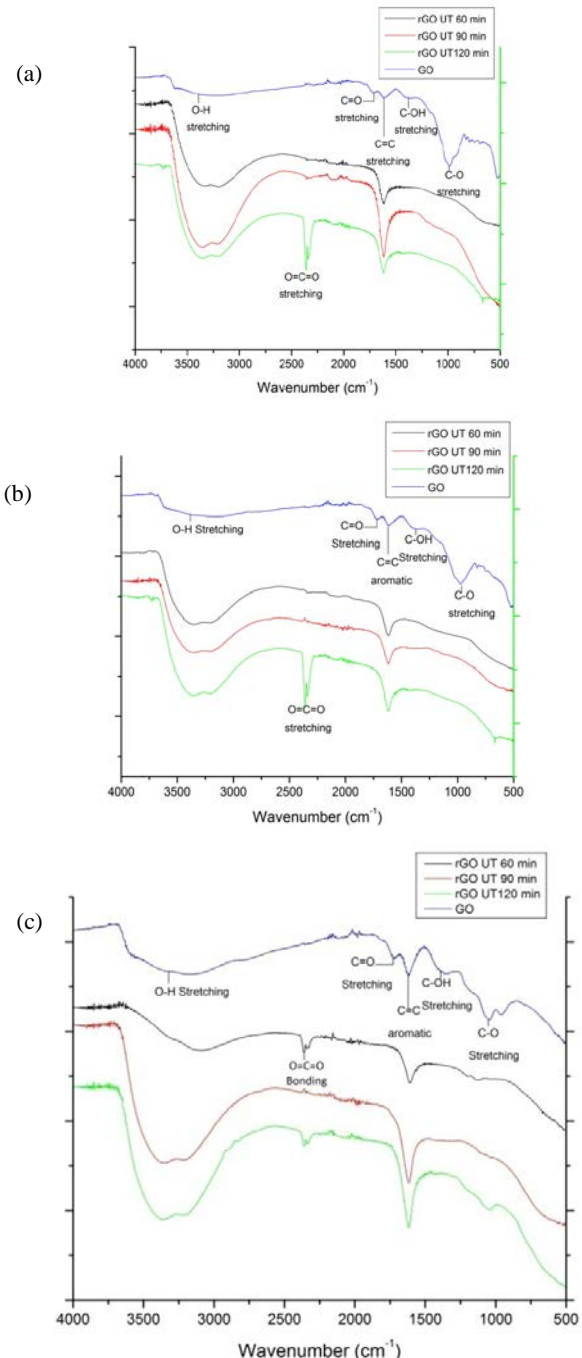
Dari Gambar 3 dapat diamati bahwa bentuk morfologi *graphene* menyerupai lembaran-lembaran tipis dan terdapat lipatan-lipatan pada bagian tepi. *Graphene* dengan perlakuan ultrasonikasi 60 menit memiliki paling banyak lipatan pada bagian tepi.

Gambar 4 memperlihatkan bentuk morfologi *graphene* hasil *hydrothermal* selama 18 jam dengan berbagai variasi ultrasonikasi. *Graphene* hasil ultrasonikasi selama 120 menit tampak sangat tipis, hal ini dapat disebabkan oleh proses ultrasonikasi yang cukup lama sehingga terjadi pengelupasan secara maksimal pada lembaran grafit oksida. Morfologi *graphene* hasil *Hydrothermal* 18 jam sedikit menggumpal karena memiliki struktur campuran baik SLG maupun FLG.

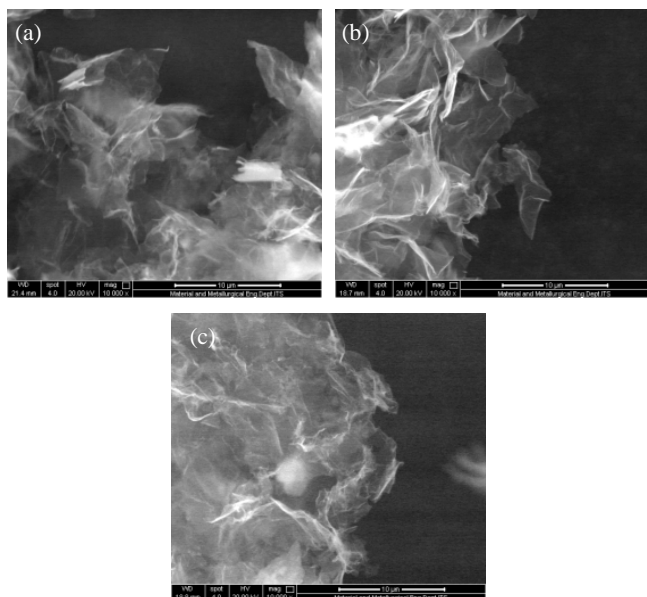
Gambar 5 memperlihatkan morfologi *graphene* hasil proses *hydrothermal* selama 24 jam. Proses holding yang cukup lama

Tabel 1
Ukuran Kristal Material Graphene

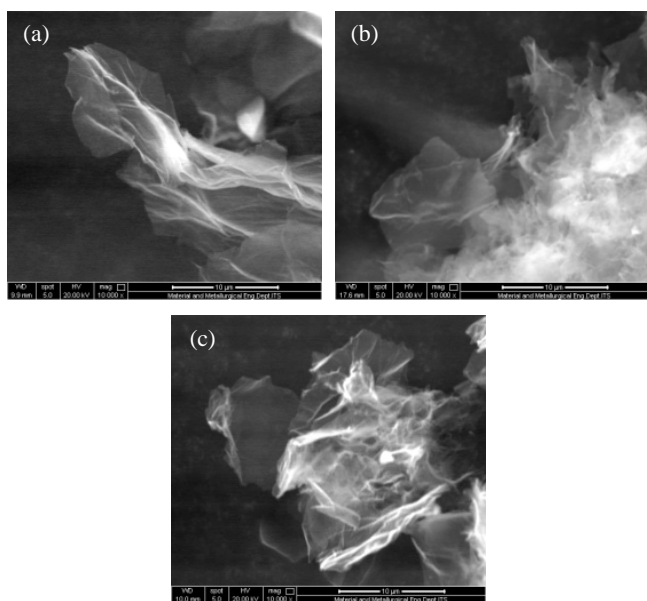
Holding (jam)	Sampel Ultrasonikasi (menit)	B	Θ	D (Å)
12	60	0.017	11.96	83.040
	90	0.0085	12.04	166.79
	120	0.0069	11.98	203.94
18	60	0.0033	12.04	418.20
	90	0.0045	12.00	309.90
	120	0.0069	12.04	203.99
24	60	0.0069	13.47	205.13
	90	0.0033	13.37	420.4
	120	0.0045	13.38	311.19



Gambar 2. Spektrum IR Pada Graphene Hasil Hydrothermal (a) 12 jam (b) 18 jam dan (c) 24 jam



Gambar 3. Morfologi graphene hydrothermal 12 jam dengan ultrasonikasi (a) 60 menit (b) 90 menit dan (c) 120 menit pada perbesaran 10000x

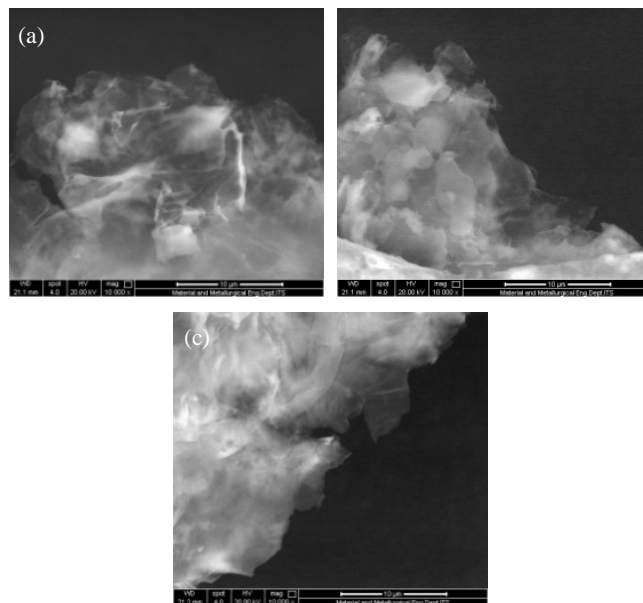


Gambar 4. Morfologi graphene hydrothermal 18 jam dengan ultrasonikasi (a) 60 menit (b) 90 menit dan (c) 120 menit pada perbesaran 10000x

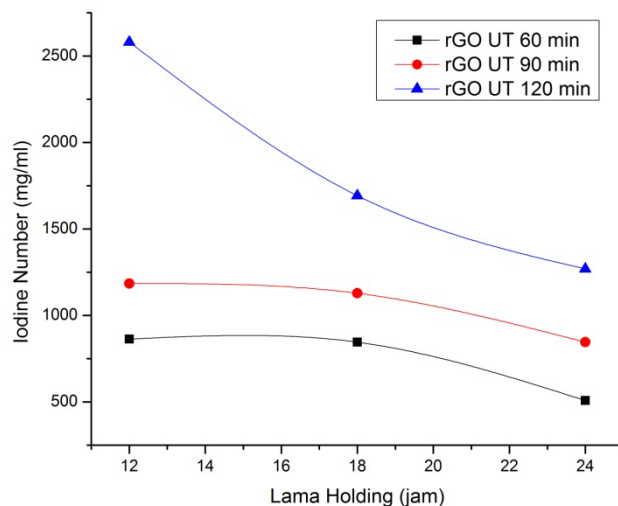
menyebabkan terjadi reduksi secara maksimal sehingga terbentuk beberapa lapis *graphene* seperti pada Gambar 5.

Berdasarkan Gambar 3 – 5, tampak bahwa semakin lama waktu ultrasonikasi morfologi *graphene* tampak semakin tipis dan berlipat-lipat. Hal ini disebabkan oleh proses pengelupasan pada lembaran-lembaran grafit oksida berlangsung dengan baik. Tebal lapisan *graphene* yang terbentuk juga meningkat dengan lamanya proses hydrothermal karena terjadi reduksi sempurna pada GO.

Graphene hasil Holding 12 jam memiliki daya serap terhadap iodine sangat baik dibandingkan dengan hasil holding *hydrothermal* 18 jam dan 24 jam seperti Gambar 6. Pada holding *hydrothermal* 12 jam *graphene* mampu menyerap



Gambar 5. Morfologi graphene hydrothermal 24 jam dengan ultrasonikasi (a) 60 menit (b) 90 menit dan (c) 120 menit pada perbesaran 10000x

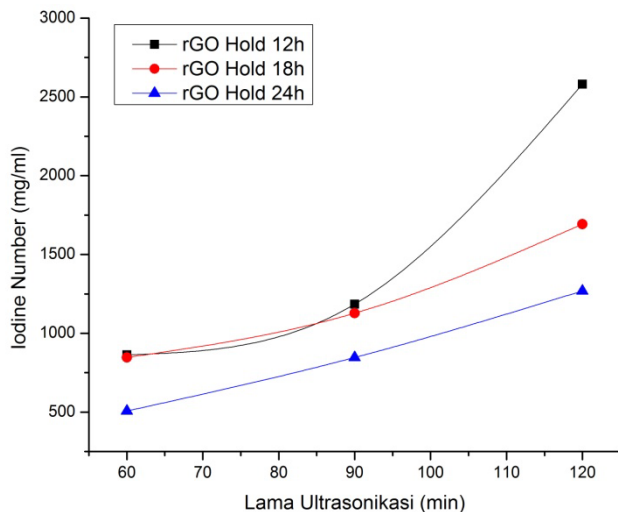


Gambar. 6. Pengaruh Lama Holding Hydrothermal Terhadap Iodin Number Material Graphene

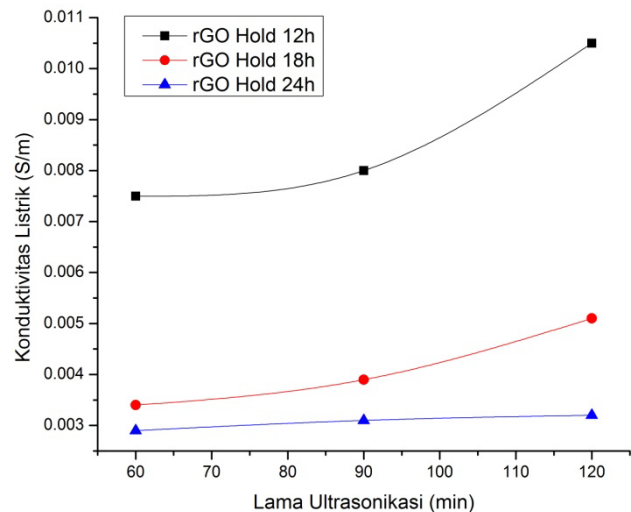
iodine sebanyak 2580.3 mg/g sedangkan pada *hydrothermal* 18 jam dan 24 jam iodine yang dapat terserap adalah 1692 mg/g dan 1269 mg/. Daya serap *graphene* terhadap iodine menurun dengan semakin lamanya proses hydrothermal.

Graphene hasil ultrasonikasi 120 menit memiliki daya serap lebih baik dari pada hasil ultrasonikasi 90 menit dan 60 menit seperti Gambar 7. Pada ultrasonikasi 120 menit *graphene* mampu menyerap iodine sebanyak 2580.3 mg/g. Sedangkan pada ultrasonikasi 90 menit dan 60 menit mampu menyerap iodine pada batas 1184.4 mg/g dan 863.48 mg/g. Kemampuan *graphene* menyerap iodine semakin meningkat dengan bertambahnya waktu ultrasonikasi.

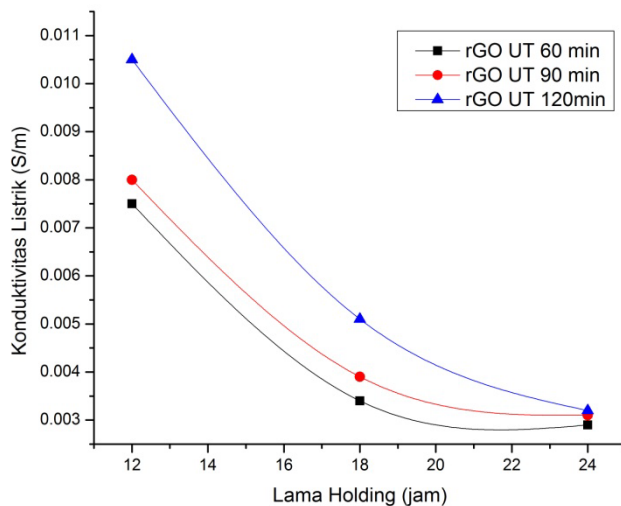
Graphene hasil hydrothermal selama 12 jam memiliki konduktivitas listrik lebih besar dibandingkan dengan *hydrothermal* 18 dan 24 jam seperti Gambar 8. Pada *hydrothermal* 12 jam konduktivitas *graphene* mencapai 0.0105 S/m. Sedangkan pada *graphene* hasil *hydrothermal* 18 dan 24



Gambar 7. Pengaruh Lama Ultrasonikasi terhadap Iodine Number Material Graphene



Gambar 9. Pengaruh Lama Ultrasonikasi terhadap Konduktivitas Listrik Material Graphene



Gambar 8. Pengaruh Lama Holding Hydrothermal terhadap Konduktivitas Listrik Material Graphene

jam memiliki konduktivitas listrik pada batas 0.005 S/m dan 0.0032 S/m. Hal ini disebabkan karena terjadi perbedaan struktur yang terbentuk dari masing-masing proses. Pada proses *hydrothermal* 12 jam struktur yang terbentuk adalah SLG. Pada *hydrothermal* 18 jam merupakan kombinasi SLG dan FLG. Sedangkan pada *hydrothermal* 24 jam struktur yang terbentuk adalah FLG. Pada SLG pita konduksi dan pita valensi bertemu pada ujung-ujung Brillouin zone, dengan celah pita mendekati 0 sehingga mudah mentransfer elektron. Hal ini menyebabkan SLG memiliki konduktivitas lebih baik. Sedangkan Pada FLG, celah pita akan semakin lebar seiring dengan jumlah lapisan pada FLG. Oleh karena itu FLG (*hydrothermal* 24 jam) memiliki kemampuan menghantarkan listrik yang lebih rendah dari pada SLG (*hydrothermal* 12 jam).

Perbedaan lama ultrasonikasi juga memberikan pengaruh signifikan terhadap konduktivitas listrik *graphene* seperti Gambar 9. *Graphene* hasil ultrasonikasi 120 menit memiliki konduktivitas 0.0105 S/m, lebih besar dari pada *graphene* hasil ultrasonikasi 90 menit dan 60 menit yaitu 0.008 S/m dan 0.0075 S/m. Hal ini disebabkan karena proses pengelupasan

grafit oksida menjadi *graphene* oksida meningkat dengan lamanya ultrasonikasi.

IV. KESIMPULAN/RINGKASAN

Graphene telah berhasil disintesis menggunakan reduksi *Graphene oxide* (GO) dengan penambahan 1.6 gr Zn dan proses *hydrothermal* pada 200°C. Perbedaan lama ultrasonikasi dan proses holding *Hydrothermal* menyebabkan perbedaan struktur yang terbentuk dan kemampuannya dalam mengalirkan listrik. Semakin lama proses ultrasonikasi maka struktur yang terbentuk akan cenderung pada *Single Layer Graphene* (SLG) yang memiliki kemampuan tinggi dalam menghantarkan listrik. Sedangkan semakin lama proses Holding *hydrothermal* maka struktur yang terbentuk akan cenderung *Few layer Graphene* (FLG) yang lebih sulit menghantarkan listrik seiring dengan jumlah lapisan. Sehingga konduktivitas listrik terbaik (0.0105 S/m) tercapai ketika material *graphene* disintesis dengan menggunakan ultrasonikasi 120 menit dan proses holding 12 jam.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis M.J. mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan dan Kebudayaan Republik Indonesia yang telah memberikan dukungan finansial melalui Beasiswa Bidik Misi tahun 2010-2014".

DAFTAR PUSTAKA

- [1] S. Basua, P. Bhattacharyya, March 2012. "Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors". *Sensor and Actuators B: Chemical* (173): 1-21
- [2] Teng Zhang, Qingzhong Xue, Shuai Zhang, Mingdong Dong. May 2012. "Theoretical approaches to graphene and graphene-based materials". *Nano Today* (7): 180-200
- [3] Sung Mook Choi, Min Ho Seo, Hyung Ju Kim, Won Bae Kim. April 2011. "Synthesis and characterization of graphene-supported metal

- nanoparticles by impregnation method with heat treatment in H_2 atmosphere". *Synthetic Metals* (161): 2405-2411
- [4] Panbo Liu, YingHuang n, LeiWang. Oct. 2012. "A facile synthesis of reduced graphene oxide with Zn powder under acidic condition". *Materials Letter* (91): 125-128
- [5] Zhou Y, Bao Q, Tang LAL, Zhong Y, Loh KP. 2009. "Hydrothermal dehydration for the 'green' reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties". *Chemistry Material* 21(13):2950-6
- [6] Ju, Hae-Mi, Sung-Ho Choi, Seung Hun. June 2010. "X-Ray Diffraction Pattern of Thermally Reduced Graphenes". *Journal of The Korean Physics Society* (57) : 1649 – 1652
- [7] Socrates, George. "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies". New York : John Wiley & Sons (2001)